Transformations lentes et rapides

①-Les réactions d'oxydoréduction :

a)définition :

- **Un oxydant** est une espèce chimique capable de **capter** un ou plusieurs **électrons.**
- **Un réducteur** est une espèce chimique capable de **céder (libérer) …. électrons**



Oxydation : $Red \rightleftarrows Ox + ne^-$	Réduction : $Ox + ne^- \rightleftarrows Red$

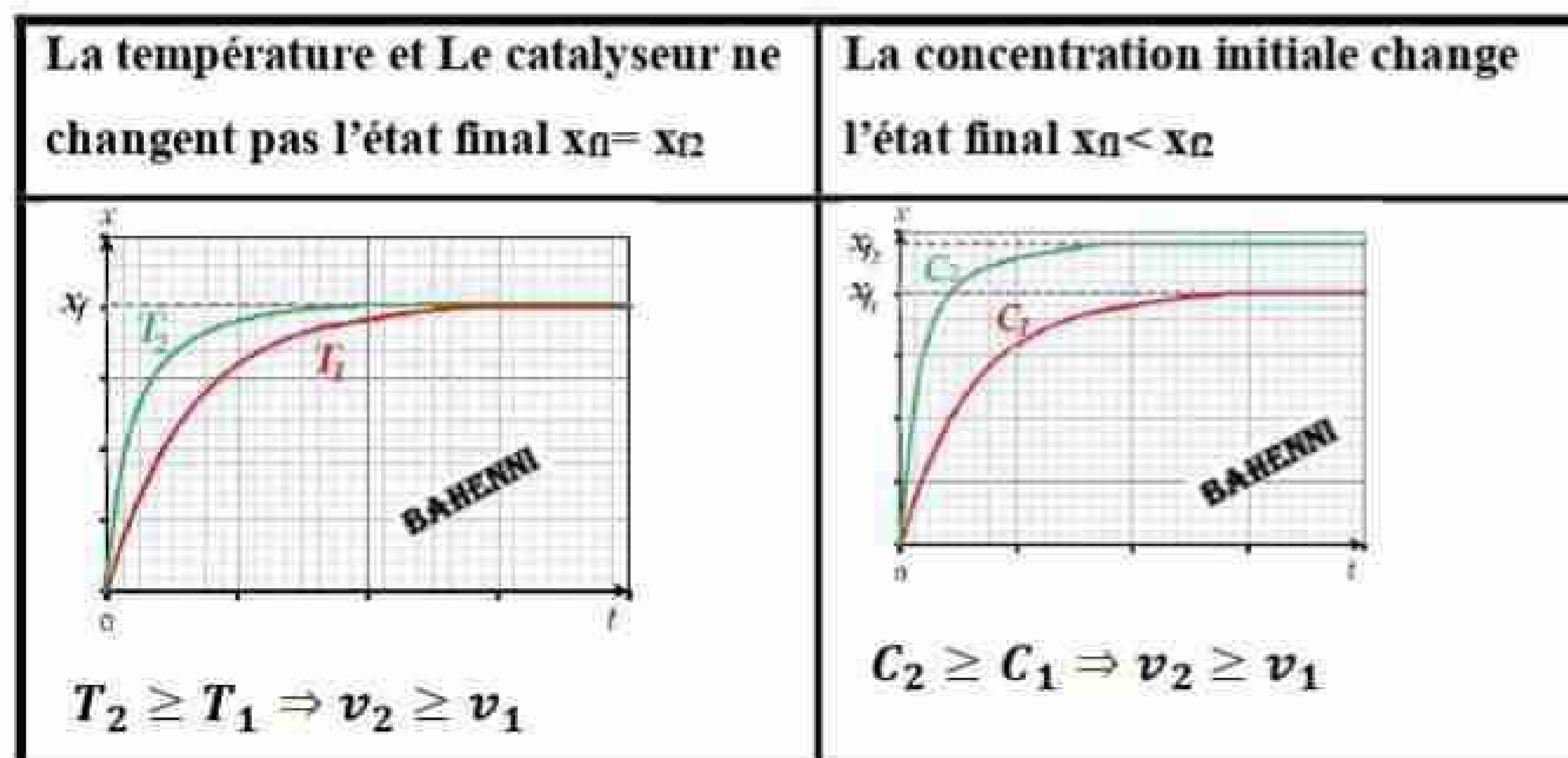
b) Méthode d'écriture des demi-équations :

Equilibrer	X	O	H	La charge
En ajoutant	Un coefficient	H_2O	H^+	e^-

type ①	Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	Al^{3+}/Al	$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3e^-$
type ②	I_2/I^-	$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	$2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2e^-$
type ③	MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$		

②- les facteurs cinétiques :

- sont des grandeurs **influentes** sur la **vitesse** d'une transformation .on distingue trois facteurs cinétiques : **La concentration initiale, La température et Le catalyseur**
- la vitesse **augmente** avec l'augmentation **de la concentration et de la température**



La température et Le catalyseur ne changent pas l'état final $x_{f1} = x_{f2}$	La concentration initiale change l'état final $x_{f1} < x_{f2}$
$T_2 \geq T_1 \Rightarrow v_2 \geq v_1$	$C_2 \geq C_1 \Rightarrow v_2 \geq v_1$

Remarque : on utilise **l'eau glacé** pour **stopper** une réaction

③Le tableau d'avancement : (revision)

Équation de la réaction		$2A$	$+\ 3B$	$\rightarrow$	$C +$	$4D$
État du système	Avancement x	quantités de matière produit en mol				
t=0	0	n_A	n_B		0	0
t ≠ 0	x	n_A-2x	n_B-3x		x	4x
t	x_f	n_A-2x_m	n_B-3x_m		x_m	$4x_m$

a)L'avancement maximal et le réactif limitant :

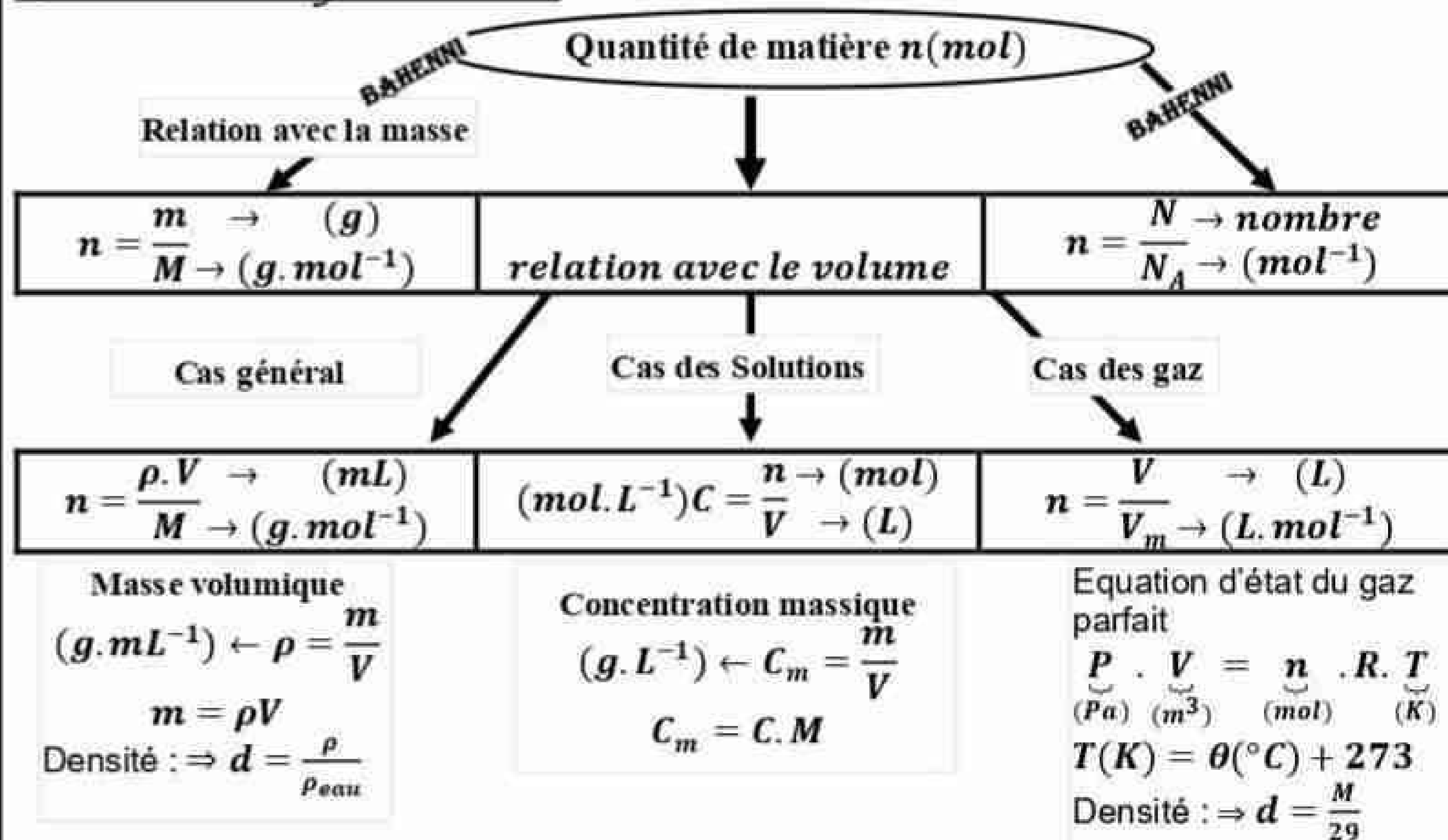
- Si A est le réactif limitant : $n_A - 2xm = 0 \rightarrow x_{m1} = \frac{n_A}{2}$
- Si B est le réactif limitant : $n_B - 3xm = 0 \rightarrow x_{m2} = \frac{n_B}{3}$

Si $x_{m1} < x_{m2}$	Si $x_{m1} > x_{m2}$	Si $x_{m1} = x_{m2}$
A est le réactif limitant	B est le réactif limitant	mélange stœchiométrique

b) bilan de matière : composition du système :

$n_f(A) = n_A - 2x_m$	$n_f(B) = n_B - 3x_m$	$n_f(C) = x_m$	$n_f(A) = 4x_m$

c)relations importantes :



pourcentage massique	solution commerciale	la relation de dilution
$P = \frac{masse\ (pure)}{masse(commertiale)} \times 100$	$C_0 = \frac{P.d.\rho_{eau}}{M}$	$C_iV_i = C_fV_f$ $V_f = V_i + V_{eau}$ Fact de dilution : $\alpha = \frac{C_i}{C_f} = \frac{V_f}{V_i}$

Www.AdrarPhysic.Fr

Transformations s'effectuant dans les deux sens

1-Définition :

•**Un acide HA** selon Bronsted est une espèce chimique capable de libérer un proton H^+

Exemples : HCl - CH_3COOH - NH_4^+

•**Une base $A-$** selon Bronsted, est une espèce chimique capable de capter un proton $H+$

Exemples : Cl^- - CH_3COO^- - NH_3

•**les couples** : acide/base ou HA/ $A-$

•**Equation de réaction (acide avec l'eau)**



$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

2 – pH d'une solution :

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+]$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

BAHENNI

•**Le pH est inversement proport à** $[H_3O^+]$



•**le tableau d'avancement :**

AH	$+ H_2O \rightarrow$	A^-	$+ H_3O^+$
C.V	excé	0	0
$C.V - x$	excé	x	x
$C.V - x_f$	excé	x_f	x_f
$C.V - x_m$	excé	x_m	x_m

BAHENNI

•**l'avancement final** : $x_f = [H_3O^+].V$

$[H_3O^+] = 10^{-pH}$ ou $x_f = 10^{-pH}.V$

•**l'avancement maximal** : $x_m = C.V$

$CV - x_m = 0$ donc $x_m = CV$

Www.AdrarPhysic.Fr

•**Le taux d'avancement final τ :**

$\tau = \frac{x_f}{x_m}$	$\tau = 1 \Rightarrow$ la réaction total $(\rightarrow)$
$\tau = \frac{[H_3O^+]}{C}$	$\tau < 1 \Rightarrow$ réaction limitée $\rightleftarrows$
$\tau = \frac{10^{-pH}}{C}$	τ sans unité

BAHENNI

• **Etat d'équilibre :**

L'état final est un état d'équilibre

Car $v_1 = v_2 \Leftrightarrow x_{eq} = x_f$

Expression de τ en fonction de σ :

on a : $\sigma = \lambda_1[A^-] + \lambda_2[H_3O^+]$

d'après le T.A: $[A^-] = [H_3O^+] = \frac{x_f}{V}$

$\Rightarrow \sigma = \lambda_1[H_3O^+] + \lambda_2[H_3O^+]$

$[H_3O^+] = \frac{\sigma}{\lambda_1 + \lambda_2}$	$mol\,m^{-3} = 10^{-3}\,mol\,L^{-}$

$$x_f = [H_3O^+].V = \frac{\sigma.V}{\lambda_1 + \lambda_2}$$

3-État d'équilibre d'un système

•**Quotient de réaction Q_r :**

$$Q_r = \frac{[poduits]}{[reactifs]}$$

$[H_2O] = 1$ et $[Solide] = 1$

Q_r : grandeur sans unité

Q_r : dépend de la température

AH	$+ H_2O \rightleftharpoons$	A^-	$+ H_3O^+$
$C.V - x_{éq}$	excé	$x_{éq}$	$x_{éq}$

•**La constante d'équilibre** : K= $Q_{r,eq}$

d'après le T.A : $[A^-] = [H_3O^+] = \frac{x_f}{V}$

$$[AH] = \frac{CV - x_f}{V} = C - \frac{x_f}{V} = C - [H_3O^+]$$

$$K = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

BAHENNI

$$K = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C - [H_3O^+]}$$

$[H_3O^+] = 10^{-pH}$	$K = \frac{10^{-2pH}}{C - 10^{-pH}}$
$[H_3O^+] = \tau C$	$K = \frac{C\tau^2}{1 - \tau}$
$[H_3O^+] = \frac{x_f}{V}$	$K = \frac{x_f^2}{V(CV - x_f)}$

-Si $K \geq 10^4$ la réaction est totale

- Si $K < 10^4$ la réaction est limitée

• **Expression de τ en fonction de K**

$K(1-\tau) = C\tau^2$ $K - K\tau = C\tau^2$	avec : $C\tau = [H_3O^+] = 10^{-pH}$
$C\tau^2 + K\tau = K$ $\tau(C\tau + K) = K$	$\tau = \frac{K}{K + 10^{-pH}}$

• **La dilution d'une solution permet de diminue la concentration :**

$C' < C$	$\tau' > \tau$	$pH' > pH$	$K' = K$

• **la relation de dilution :**

$CV = C'V'$ avec $V' = V + V_e$ V_e: volume d'eau ajouté	facteur de dilution $n = \frac{C}{C'} = \frac{V'}{V}$

Expression de τ' , pH' et à partir de K :

$K' = K \Rightarrow K = \frac{[H_3O^+]'^2}{C' - [H_3O^+]'}$

$K(C' - [H_3O^+]') = [H_3O^+]'^2$

$[H_3O^+]'^2 + K[H_3O^+] - KC' = 0$

$X^2 + KX - KC' = 0$	$X = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4KC'}}{2}$
$\Delta = b^2 - 4ac$	$[H_3O^+]' = X$
$\Delta = K^2 + 4KC'$ $X = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a}$	$\tau' = \frac{[H_3O^+]'}{C'}$

$2^{ème}$ cas : base A^- avec H_2O :

équat	A^-	$+ H_2O \rightarrow$	AH	$+ HO^-$
$t = 0$	CV	excé	0	0
$t \neq 0$	$CV - x$		x	x
t_f	$CV - x_f$		x_f	x_f

$x_f = [HO^-]V$ et $x_m = CV$ et $[HO^-] = \frac{\sigma}{\lambda_1 + \lambda_2}$

$$K = \frac{[AH][HO^-]}{[A^-]} = \frac{[HO^-]^2}{C - [HO^-]}$$

3^{eme} Cas : Acide avec une base :

A_1	$+ B_2$	$\rightleftarrows$	B_1	$+ A_2$
C_1V_1	C_2V_2		0	0
$C_1V_1 - x$	$C_2V_2 - x$		x	x
$C_1V_1 - x_f$	$C_2V_2 - x_f$		x_f	x_f

•**Expression de x_f en fonction de K:**

$K = \frac{[B_1][A_2]}{[A_1][B_2]}$ $C_1 = C_2$ et $V_1 = V_2$

$$K = \frac{\frac{x_f}{V} \cdot \frac{x_f}{V}}{\left(\frac{CV - x_f}{V}\right)\left(\frac{CV - x_f}{V}\right)}$$

$$K = \frac{x_f^2}{(CV - x_f)^2} \Rightarrow \sqrt{K} = \frac{x_f}{CV - x_f}$$

$$\sqrt{K}(CV - x_f) = x_f \Rightarrow x_f = \frac{CV\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$$

•**Expression de τ en fonction de K:**

$K = \frac{x_f^2}{(CV - x_f)^2}$ et $\tau = \frac{x_f}{x_m}$ et $x_m = CV$

$$K = \frac{(\tau x_m)^2}{(CV - \tau x_m)^2} \Rightarrow K = \frac{\tau^2}{(1-\tau)^2}$$

$$\sqrt{K} = \frac{\tau}{1-\tau} \Rightarrow \tau = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$$

Pr :bahenni Pile de Daniell(Trans spontanés) 2bac

1- Le critère d'évolution d'un systèm est la comparaison de Qr est K


$aA_{(aq)} + bB_{(aq)} \rightleftharpoons cC_{(aq)} + dD_{(aq)}$

bahenni

$$Q_r = \frac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b}$$

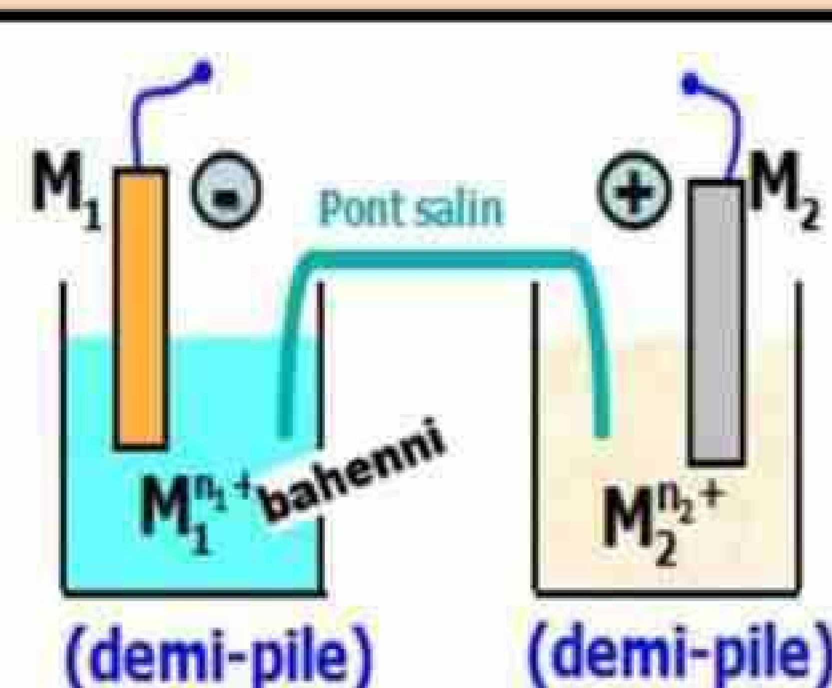
$Q_{r,i} < K$	$Q_{r,i} = K$	$Q_{r,i} > K$
Sens direct	Pas dévolution (État d'équilibre)	Sens inverse

2-schema experimentale :

est constituée par deux demi-piles reliées par un **pont salin** (pont ionique).

Chacune est Composées d'une **électrode M** et d'une solution **M^{n+}**.

Un pont salin : permet la **neutralité** de chaque solution



3-schéma conventionnel :


$(-)\ M1/M^{2+} \ || \ M^{2+}/M2\ (+)$

Exemple :

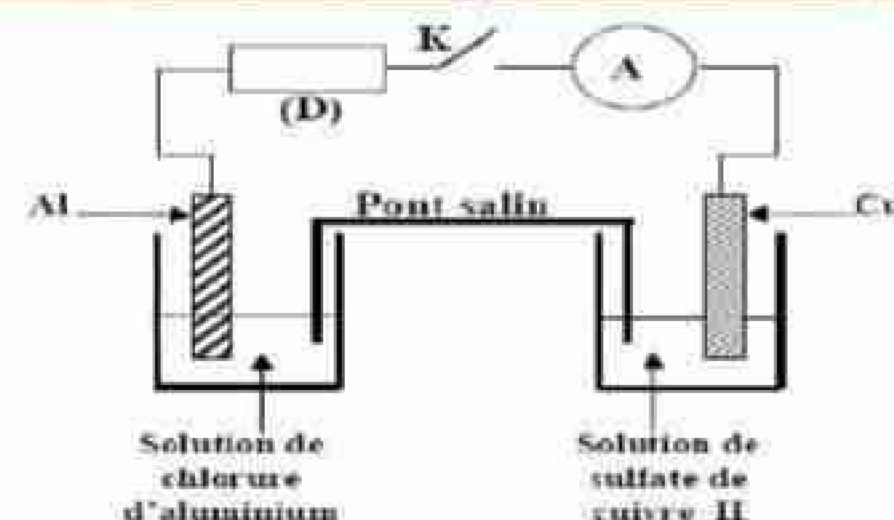

$2Cu^{2+} + 3Al \leftrightarrows 3Cu + 2Al^{3+}$ est $K=10^{20}$


$3*(Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrows Cu)$ Réduction cathodique (+)


$2*(Al \leftrightarrows Al^{3+} + 3e^-)$ Oxydation anodique(−)


schéma conventionnel $(-)Al/\ Al^{3+} \ || \ Cu^{2+}/Cu\ (+)$

schema experimentale :



4-la polarité d'une pile :

+	cathode	réduction	dépôt du métal
-	anode	oxydation	diminution du métal

bahenni

5-Quantité d'électricité fournie:

$\underset{(C)}{Q} = \underset{(mol)}{n(e^-)} . \underset{(C.mol^{-1})}{F}$	$Q = \underset{(A)}{I} . \underset{(s)}{\Delta t}$

$F=N_A.e$ et $n=N/N_A$ Constante de Faraday

les électrons échangés : $n(e^-)=6x$ pour cette exemple n(e⁻)=coef . charge bahenni

La polarite par lampermetre :

com —(A)—	I>0 → com (pole négat) I<0 → com (pole posit)
com —(V)—	U>0 → com (pole néga)

Remarque :

Si la pile a fonctionnée une durée Δt on utilise l'état intermédiaire x bahenni

Si la pile est épuisée (n'évolue pas) on utilise l'état maximal (le réactif limitant)

bahenni

6-Tableau d'avancement :

	$3Cu^{2+}$	+ $2Al$	→	$2Al^{3+}$	+ $3Cu$		6e
t=0	n_1	n_2		n_3	n_4		0
t	$n_1-3.x$	$n_2-2.x$		$n_3+2.x$	$n_4+3.x$		6.x
t_f	$n_1-3.x_f$	$n_2-2.x_f$		$n_3+2.x_f$	$n_4+3.x_f$		$6.x_f$

si I et Δt donne on peut calculer x et : bahenni

n(x) produit	n(x) Réagit
$n(Cu) = 3x$ $n(Al^{3+}) = 2x$	$n(Cu^{2+}) = 3x$ $n(Al) = 2x$

La variation de la quantité de matière:

$\Delta n(Cu^{2+}) = n_1 - (n_1 - 3x) = -3x$ $\Delta n(Al) = n_2 - (n_2 - 2x) = -2x$	réactifs
$\Delta n(Al^{3+}) = n_3 - (n_3 + 2x) = 2x$ $\Delta n(Cu) = n_4 - (n_4 + 3x) = 3x$	produits

quantité de matière restée	
$n(Cu^{2+}) = n_1 - 3x$	$n(Al) = n_2 - 2x$

Calculons :

la masse	m=n.M
variation de la masse	Δm=Δn.M
Concentration	$[X] = \frac{n}{V}$
variation de la concentration	$\Delta[X] = \frac{\Delta n}{V}$

bahenni

calculons la concentration final :

$[Al^{3+}] = \frac{n_3 + 3x}{V}$	$[Cu^{2+}] = \frac{n_1 - 3x}{V}$

à l'instant t_f : état final

- **Déterminons x_m :**

si Al est le réactif limitant : $x_m = \frac{n_2}{2} = \frac{m}{2M}$

si Cu^{2+} est le réactif limitant : $x_m = \frac{n_1}{3} = \frac{c.v}{3}$

- **calculons :**

Q_{max} quantité d'électricité maximale	$Q_{max}=n(e-).F$ $Q_{max}=6x_m.F$
Δt_{max} la durée de fonctionnement de la pile	$\Delta t_{max} = \frac{6x_m.F}{I}$

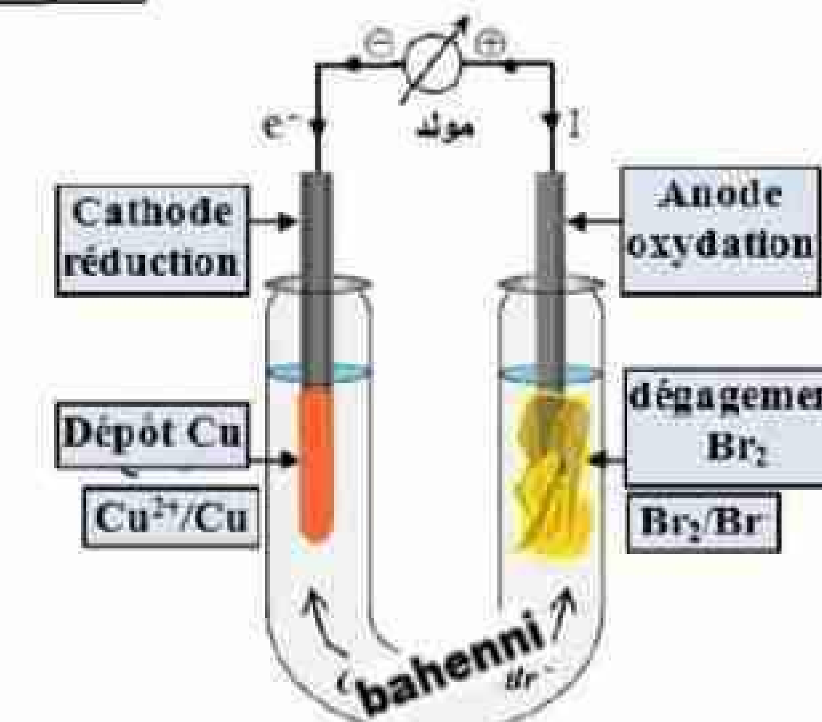
Www.AdrarPhysic.Fr

Electrolyse (Trans Forcées)

• Le courant imposé est inverse à celui qui serait observé lorsque le système évolue spontanément.

• Dans une électrolyse :
- pole positif (+) ▶ anode → oxydation
- pole négatif (-) ▶ cathode → réduction

exemple :



$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrows Cu$		$2Br^- \leftrightarrows Br_2 + 2e^-$
$Cu^{2+} + 2Br^- \leftrightarrows Cu + Br_2$		
$n = \frac{m}{M}$	$n = \frac{V}{V_m}$	$n(e^-) = \frac{I.\Delta t}{F}$

calculons m(Cu) déposé

$m(Cu) = \frac{I.\Delta t.M}{2.F}$	$n(Cu) = \frac{n(e^-)}{2}$

calculons V(Br₂)

$V(Br_2) = \frac{I.\Delta t.V_m}{2.F}$	$n(Br_2) = \frac{n(e^-)}{2}$

oxydation de l'eau H_2O :

$H_2O \leftrightarrows O_2 + 4H^+ + 4e^-$ $H_2O \leftrightarrows O_2 + 4H_3O^+ + 4e^-$	$n(O_2) = \frac{n(e^-)}{4}$

réduction de l'eau H_2O :

$2H_2O + 2e^- \leftrightarrows H_2 + 2HO^-$	$n(H_2) = \frac{n(e^-)}{2}$

Calculons e épaisseur ou masse déposé

m=ρ.V	V=S.e	m=ρ.S.e

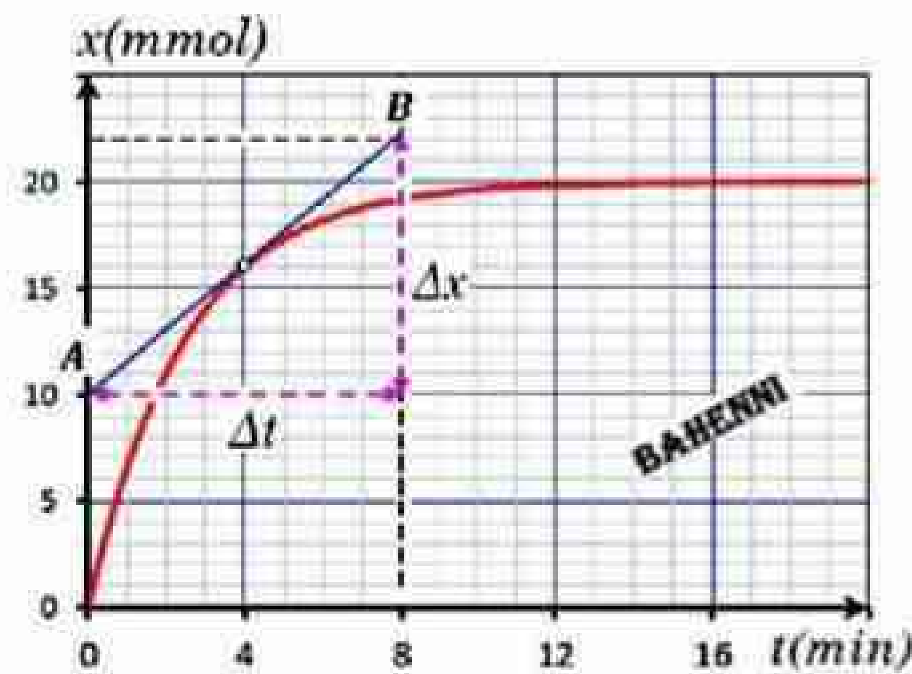
Le Dépôt métallique est une **réduction cathodique** (-)

bahenni

① *la vitesse volumique :*

a) définition :

$v = \frac{1}{V}.\frac{dx}{dt}$	*unité de v* $\begin{cases} mol.L^{-1}.s^{-1} \\ mol.L^{-1}.min^{-1} \\ mol.L^{-1}.h^{-1} \end{cases}$



b)●**Détermination graphique de la vitesse :**

$\frac{dx}{dt} = \frac{x_B - x_A}{t_B - t_A}$	*coefficient directeur de la tangente*

c)●**<u>variation de la vitesse volumique</u> :**

La vitesse **décroit** au cours du temps

●**interp : la <u>concentration des réactifs décroit</u>.**

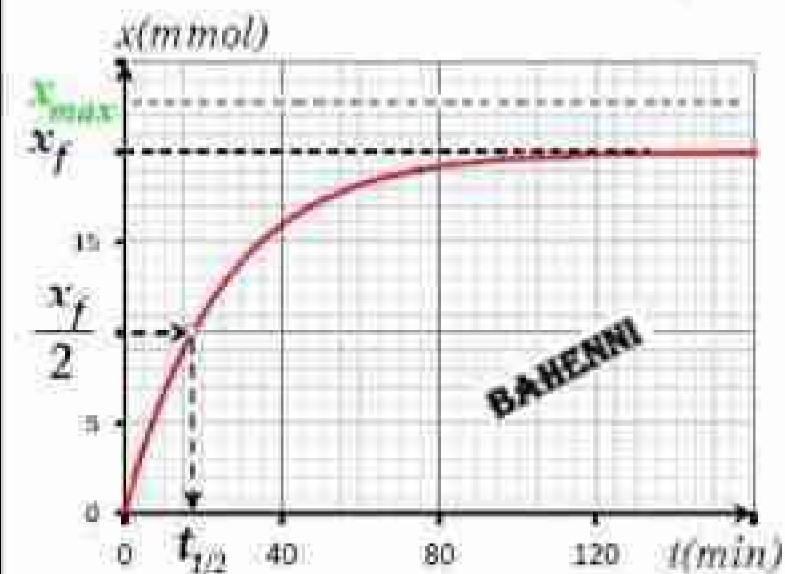
●**Interp qualitative (sans calcule) : <u>coeff directeur A décroit</u>**

●**<u>Interprétation microscopique</u> : <u>décroissance</u>** du nombre de **<u>choques efficaces</u>**

② *Temps de demi-réaction :*

la durée pour que l'avancement parvienne à la moitié de sa valeur finale x_f.

A : $t = t_{1/2}$ on aura $x_{1/2} = \frac{x_f}{2}$



- **Repérer $x_{1/2}$ sur la courbe**
- **Projeter pour obtenir la valeur de $t_{1/2}$**

<u>Remarque</u> : si la courbe n'est **pas finie** on utilise le **tableau d'avancement** $x_{max} = x_f$

Techniques de suivi temporel

y	n	[X]	P	V	σ
nom	Q de matre	Conct	press	volume	conduc

①Suivi T par quantité de matière :

	A	+ B	↔	E	+ H_2O
t=0	n_0	n	☒	0	0
t	n_0-x	n-x	☒	x	x
t_f	n_0-x_f	n-x_f	☒	x_f	x_f

<u>Cas d'un produit n(E) :</u>

- **<u>la vitesse en fonction de n(E)</u> :** $v = \frac{1}{V_s}.\frac{dx}{dt}$

d'après le T.A : $n(E) = x \Rightarrow v = \frac{1}{V_s}.\frac{dn(E)}{dt}$

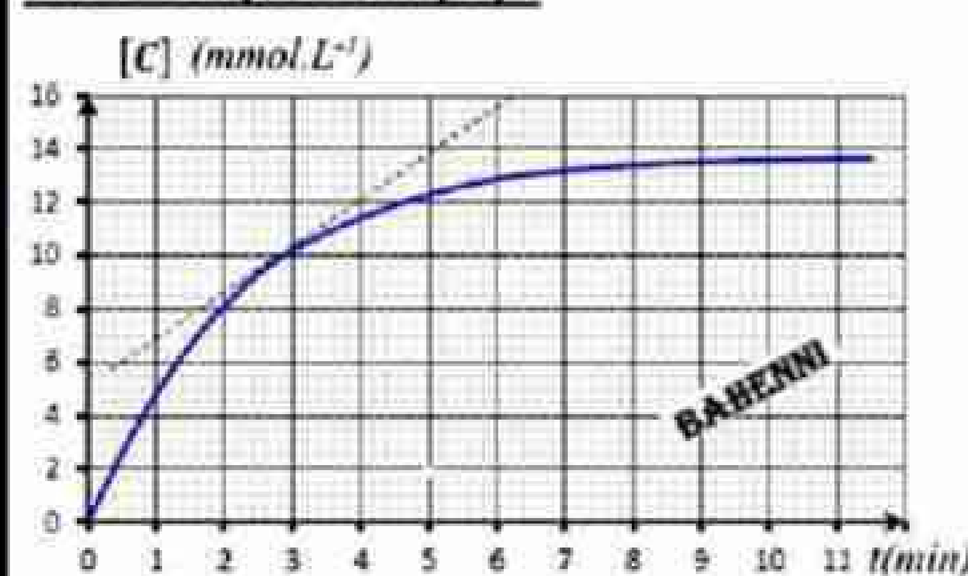
<u>détermination de $t_{1/2}$:</u>

$x_{1/2} = \frac{x_f}{2}$ et $\begin{cases} x_f = n_f(E) \\ x_{1/2} = n_{1/2}(E) \end{cases} \Rightarrow n_{1/2}(E) = \frac{n_f(E)}{2}$

②Suivi temporel par conctration [x]

	2A	+ B	↔	3C	+ D
t=0	n_0	n	☒	0	0
t	n_0-2x	n-x	☒	3x	x

<u>cas d'un produit [C] :</u>



la vitesse en fonction de $[C]$: $v = \frac{1}{V_s}.\frac{dx}{dt}$

d'après le T.A $\begin{cases} n(C) = 3x \\ [C] = \frac{n(C)}{V_s} = \frac{3x}{V_s} \end{cases}$

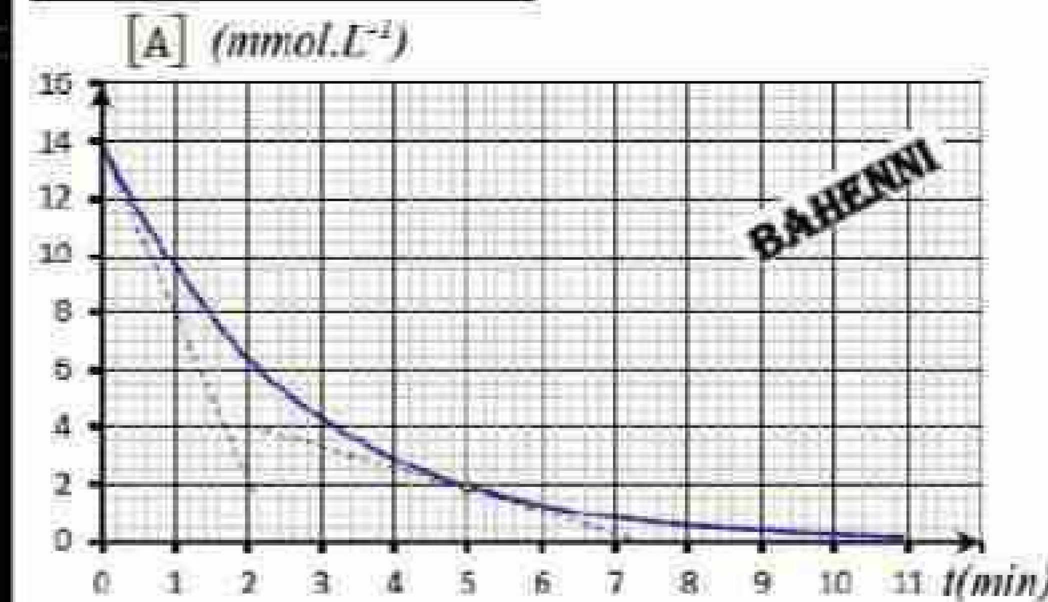
$\frac{d[C]}{dt} = \frac{3}{V_s}.\frac{dx}{dt} = 3v \Rightarrow v = \frac{1}{3}.\frac{d[C]}{dt}$

<u>détermination de $t_{1/2}$:</u>

$x_{1/2} = \frac{x_f}{2}$ et $\begin{cases} [C]_f = \frac{3x_f}{V_s} \\ [C]_{1/2} = \frac{3x_{1/2}}{V_s} \end{cases} \Rightarrow [C]_{1/2} = \frac{[C]_f}{2}$

BAHENNI

<u>Cas d'un réactif [A] :</u>



la vitesse en fonction de $[A]$: $v = \frac{1}{V_s}.\frac{dx}{dt}$

d'T.A $\begin{cases} [A] = \frac{n_0 - 2x}{V_S} \\ [A] = \frac{n_0}{V_S} - \frac{2x}{V_S} \end{cases} \Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = 0 - \frac{2}{V_S}.\frac{dx}{dt}$

$\frac{d[A]}{dt} = -2v \Rightarrow v = -\frac{1}{2}.\frac{d[A]}{dt}$

<u>détermination de</u> $t_{1/2}$:

$x_{1/2} = \frac{x_f}{2}$ **et** $\begin{cases} [A] = \frac{n_0 - 2x}{V_S} \\ x_f = \frac{n_0 - [A]_f.V_s}{2} \end{cases}$ **et** $[A]_0 = \frac{n_0}{V_S}$

$[A]_{1/2} = \frac{n_0 - 2x_{1/2}}{V_S} = \frac{n_0 - 2\frac{x_f}{2}}{V_S}$

d'après x_f on trouve $[A]_{1/2} = \frac{[A]_0 + [A]_f}{2}$

③Suivi temporel par pression P :

si on a un **dégagement gazeux**

	Zn	+ $2H^+$	↔	Zn^{2+}	+ H_2
t	n_0-2x	n-2x	☒	x	x

P_t : pression totale **P_0 :** pression initial

$P_t = P_0 + P_{H_2}$

$P_{H_2} = P_t - P_0$

$P_{H_2} = \Delta P$

$P_{H_2}V = n_{H_2}RT$

T.A $\Rightarrow n_{H_2} = x$

$P_{H_2}V = x.RT \Rightarrow x = \frac{PV}{RT}$

- **<u>la vitesse en fonction de</u> P :** $v = \frac{1}{V_s}.\frac{dx}{dt}$

$v = \frac{1}{V_s}.\frac{d}{dt}\left(\frac{PV}{RT}\right) \Rightarrow v = \frac{V}{V_s.RT}.\frac{dP}{dt}$

$\begin{cases} x_{1/2} = \frac{P_{H_{1/2}}V}{RT} \\ x_f = \frac{P_fV}{RT} \end{cases} \Rightarrow \frac{x_{1/2}}{x_f} = \frac{P_{H_{1/2}}}{P_f} \Rightarrow P_{H_{1/2}} = \frac{P_f}{2}$

<u>Remarque :</u>

$\begin{cases} x = \frac{PV}{RT} \\ x_f = \frac{P_fV}{RT} \end{cases} \Rightarrow \frac{x}{x_f} = \frac{P}{P_f} \Rightarrow x = x_f.\frac{P}{P_f}$

BAHENNI

④Suivi temporel par volume V :

$P.V = n.RT \Rightarrow x = \frac{PV}{RT}$

$v = \frac{1}{V_s}.\frac{d}{dt}\left(\frac{PV}{RT}\right) \Rightarrow v = \frac{P}{V_s.RT}.\frac{dV}{dt}$

<u>Remarque</u> : $n = \frac{V}{V_m} \Rightarrow x = \frac{V}{V_m}$

$v = \frac{1}{V_s}.\frac{d}{dt}\left(\frac{V}{V_m}\right) \Rightarrow v = \frac{1}{V_s.V_m}.\frac{dV}{dt}$

⑤Suivi temporel par G ou σ :

$(S) \leftarrow G = K.\sigma \rightarrow (S.m^{-1})$ $K = \frac{S \rightarrow (m^2)}{L \rightarrow (m)}$

$RCO_2R' + HO^- \rightarrow$			$RO_2^- + R'OH$	
n_0-x	n_0-x	☒	x	x

$\sigma = \lambda_1[HO^-] + \lambda_2[RO_2^-] + \lambda_3[Na^+]$

d'après le T.A : $[RO_2^-] = \frac{x}{V}$ et $[Na^+] = C$

$[HO^-] = \frac{n_0 - x}{V} = \frac{CV - x}{V} = C - \frac{x}{V}$

$\sigma = \lambda_1(C - \frac{x}{V}) + \lambda_2\frac{x}{V} + \lambda_3 C$

$\sigma = Ax + B$ $\begin{cases} A = \frac{(\lambda_2 - \lambda_1)}{V} \\ B = C(\lambda_1 + \lambda_3) \end{cases}$

<u>la vitesse en fonction de σ</u> : $v = \frac{1}{V_s}.\frac{dx}{dt}$

$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{(\lambda_2 - \lambda_1)}{V}\frac{dx}{dt} + 0 = (\lambda_2 - \lambda_1).v$

$v = \frac{1}{(\lambda_2 - \lambda_1)}\frac{d\sigma}{dt}$

<u>détermination de $t_{1/2}$</u>: on monter que :

$x = x_f.\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0 - \sigma_f}$ et $\sigma_{1/2} = \frac{\sigma_0 + \sigma_f}{2}$

⑥Suivi temporel par dosage :

on considère la réaction suivante :



on titre le **diode** I_2 formé **par** $S_2O_3^{2-}$

équation du dosage :



Relation d'équivalence $\frac{n(I_2)}{1} = \frac{n(S_2O_3^{2-})}{2}$

l'eau glacée pour **stopper** la réaction

l'empois d'amidon : **indicateur** colorée

Pr :bahenni **Réaction d'estérification- Hydrolyse** 2bac

1)•*Les alcanes : C_nH_{2n+2}*

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}
méthane	éthane	propane	butane	pentane

Radical : $-C_nH_{2n+1}$

$-CH_3$	$-C_2H_5$	$-C_3H_7$	$-C_4H_9$	$-C_5H_{11}$
méthyl	éthyl	propyl	butyl	pentyl

•*Les alcools :*

hydroxyle	R'-OH	alcan-x-ol
-OH		

exemple:

CH_3-CH_2-OH	ethanol alcool primaire (I)
CH_3-CH(OH)-CH_3 ① ② ①	propan-2-ol alcool secondaire (II)
H_3C—C(CH_3)(OH)—CH_3 ① ② ①	2-méthylpropan-2-ol alcool tertiaire (III)

•*Les acides carboxylique :*

carboxyle / -COOH / —C(=O)—OH	R-COOH / R—C(=O)—OH	Acide alcanoique
H_3C—C(=O)—OH ② ①	acide éthanoique	
H—C(=O)—OH ①	acide méthanoique	

•*anhydride d'acide :*

R—C(=O)—O—C(=O)—R	anhydride alcanoique
H_3C—C(=O)—O—C(=O)—CH_3	anhydride éthanoique

les esters:

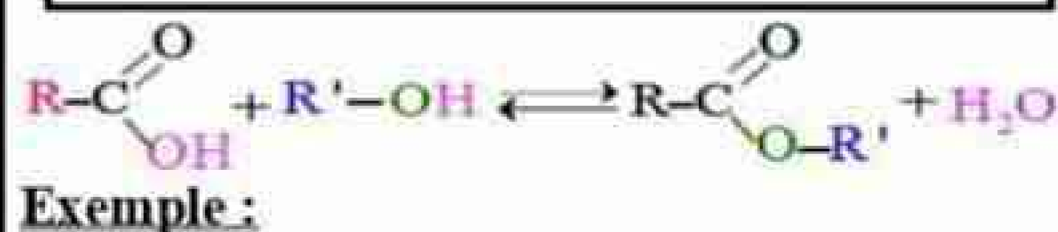
ester	formule
-COO- —C(=O)—O—	R-COO-R' R—C(=O)—O—R'
Alcanoate d alkyle	

exemple :

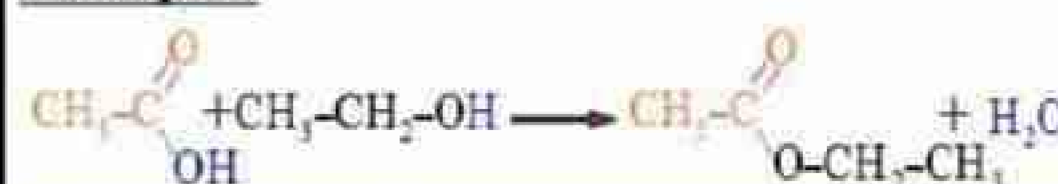
H—C(=O)—O—CH_2—CH_3 ① ①' ②'	méthanoate d'éthyle
H_3C—CH_2—C(=O)—O—CH_3 ③ ② ① ①'	éthanoate de méthyle
CH_3—C(=O)—O—CH(CH_3)—CH_3 ① ②	éthanoate de methyl éthyle

2)•*Réaction d'estérification :*



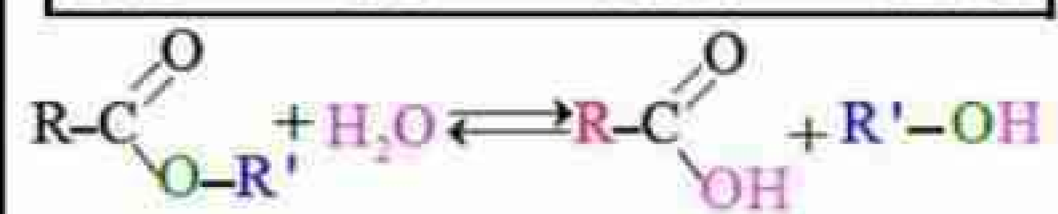


Exemple :



• *Réaction d'Hydrolyse : ;*





Exemple :



▶*Caractéristiques :*

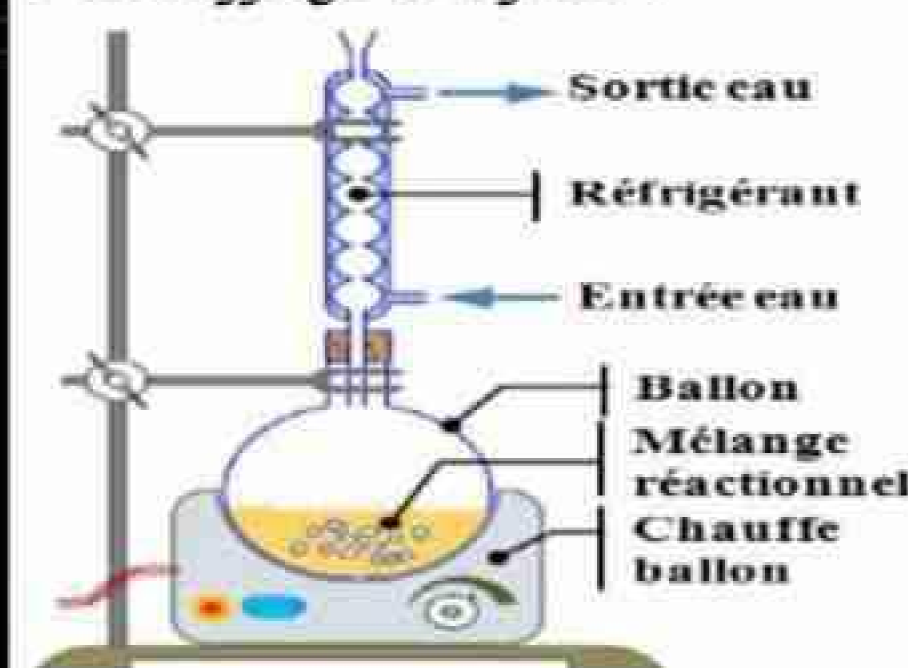
Lente	Limitée	Athermique

▶**pour Accélérer la réaction :on peut**

①Augmenter la température

②Ajouter un catalyseur (H^+acide sulfurique H_2SO_4

▶*Chauffage à reflux :*



Le rôle du Chauffage à reflux est d accéléré la réaction sans pertes de matière

tableau d'avancement :

	A	+ B	↔ E	+ H_2O	
t=0	n_1	n_2	☒	0	0
t	n_1-x	n_2-x	☒	x	x
t_f	n_1-x_f	n_2-x_f	☒	x_f	x_f

Le taux d'avance final		$\tau=\frac{x_f}{x_m}$
Rendement de réaction		$r=\frac{x_f}{x_m}$
$n_f(ester)=x_f$	$n_f(acide)=n_0-x_f$	$x_m=n_0$

Constante d'équilibre K : $K=\frac{[E].[H_2O]}{[A].[B]}$

cas d'un mélange équimolaire : $n_1=n_2=n_0$

$$K=\frac{x_f^2}{(n_0-x_f)^2}$$

cas $n_1 \neq n_2$: $K=\frac{x_f^2}{(n_1-x_f)(n_2-x_f)}$

▶*pour Améliorer le rendement :*

①Ajouter un réactif en excès

②Eliminer un produit formé

③changement de l'acide par anhydred :

▶**méthode de déterminer x_f**

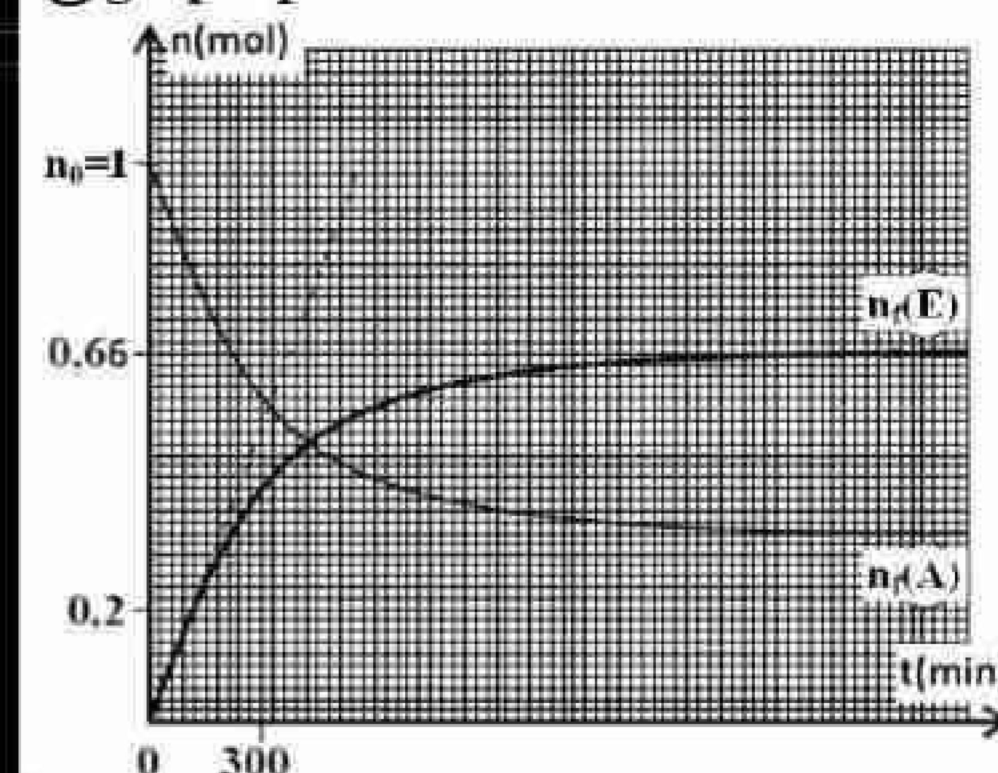
①à partir de : $n_f(E)=n_{exp}(E)$ ou $m_{exp}(E)$

$$x_f = n_f(E) = n_{exp}(E) = \frac{m_{exp}}{M(E)}$$

②à partir de la quantité d'acide restante n_f(A

$n_f(A)=n_1-x_f$	$x_f=n_1-n_f(A)$	$x_f = n_1 - \frac{m_f(A)}{M(A}$

③graphiquement :



$x_f=n_0-n_f(A)$	$x_f = n_f(E)$

③à partir de K :

$K=\frac{x_f^2}{(n_0-x_f)^2}$ $\sqrt{K}=\frac{x_f}{(n_0-x_f)}$	$\sqrt{K}(n_0-x_f)=x_f$ $n_0\sqrt{K}-\sqrt{K}x_f=x_f$ $n_0\sqrt{K}=x_f+\sqrt{K}x_f$ $n_0\sqrt{K}=x_f(1+\sqrt{K})$
$x_f=\frac{n_0\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}$	

•**contrôle de l'état final par changement de réactif :**

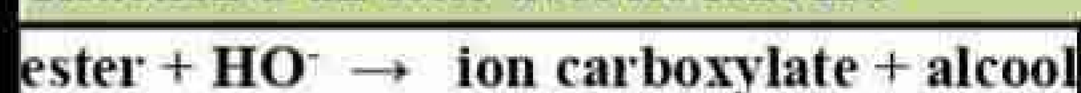




▶application : synthèse de l'aspirine

•**Hydrolyse basique des esters ou saponification**

Réaction d'un ester avec les ions HO^-

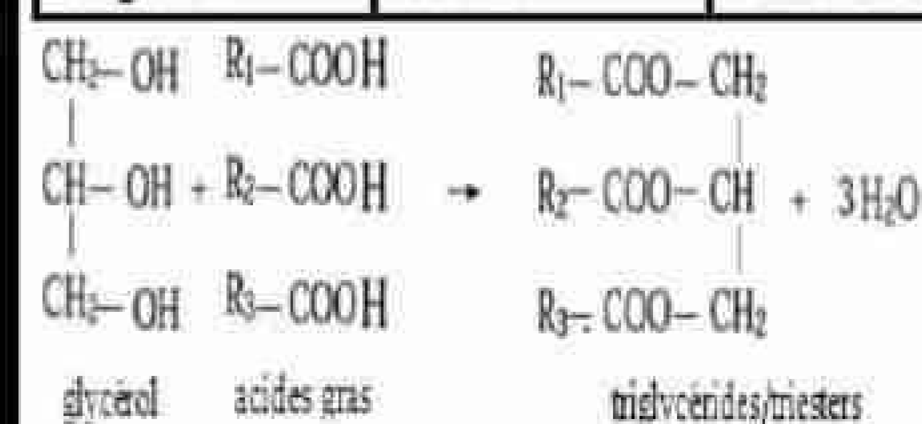




▶application : synthèse de savon

▶Caractéristiques :

rapide	totale	exothermique



Pr : bahenni — réaction acidobasique (K_A prédominance et Dosage)

1°) Constante d'acidité K_A et pK_A

• le produit ionique de l'eau :

$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO^-$	
$K_e = [H_3O^+].[HO^-]$	$Ke = 10^{-pKe}$
$25°C : pKe = 14$	$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$

• nature de solution :

BAHENNI

Milieu neutre

0 milieu acide — 7 — Milieu basique 14 pH

$[H_3O^+] > [OH^-]$ | $[H_3O^+] = [OH^-]$ | $[H_3O^+] < [OH^-]$

• constante d'acidité :

$K_A = \frac{[Base].[H_3O^+]}{[Acide]}$	$K_A = 10^{-pK_A}$
	$pK_A = -logK_A$

• relation entre K et K_A :

1er Cas : cas d'un Acide avec l'eau :

$Acide + H_2O \rightleftarrows base + H_3O^+$	
$\tau = \frac{x_f}{x_m}$ $\tau = \frac{[H_3O^+]}{C}$ $\tau = \frac{10^{-pH}}{C}$	$K = \frac{[Base].[H_3O^+]}{[Acide]}$ $K = K_A$ $K = \frac{[H_3O^+]^2}{C-[H_3O^+]}$ $K_A = \frac{C\tau^2}{1-\tau}$

BAHENNI

2ème Cas : cas d'une Base avec l'eau :

$base + H_2O \rightleftarrows acide + HO^-$	
$\tau = \frac{x_f}{x_m}$ $\tau = \frac{[HO^-]}{C}$ $\tau = \frac{10^{pH-pKe}}{C}$ $\tau = \frac{10^{pH-14}}{C}$	$K = \frac{[Acide].[HO^-]}{[Base]}.\frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$ $K = \frac{K_e}{K_A}$ $K_A = \frac{K_e}{K}$ $K = \frac{[HO^-]^2}{C-[HO^-]} = \frac{C\tau^2}{1-\tau}$ $K_A = \frac{K_e.(1-\tau)}{C\tau^2}$

3ème Cas : Acide avec une base :

$A_1 + B_2 \rightleftarrows B_1 + A_2$	
$K = \frac{[B_1].[A_2]}{[A_1].[B_2]}.\frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$	$K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$
$K = \frac{K_{A(Acide\ reactif)}}{K_{A(acide\ produit)}}$	$K = 10^{pK_{A2}-pK_{A1}}$

Expression de τ en fonction de K :

dans ce cas $C_1 = C_2$ et $V_1 = V_2$

$$K = \frac{x_f^2}{(CV-x_f)^2} \text{ et } \tau = \frac{x_f}{x_m} \text{ et } x_m = CV$$

$$K = \frac{(\tau x_m)^2}{(CV-\tau x_m)^2} \Rightarrow K = \frac{\tau^2}{(1-\tau)^2}$$

$$\sqrt{K} = \frac{\tau}{1-\tau} \Rightarrow \tau = \frac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}$$

BAHENNI

Rq : Force d'un acide et d'une base :

Un acide est plus dissocier (plus fort) : si   *Il a ⇒ grande K_A petit pH et pK_A*
Une base est plus dissocier (plus forte) : si   Il a⇒ *petit K_A grande pH et pK_A*

2°) Diagramme de prédominance :

$pH < pK_A$	l'acide A qui prédomine
$pH = pK_A$	Pas de prédominance
$pH > pK_A$	la base B qui prédomine

prédominance A | $pH=pK_A$ | Prédominance B → pH

[A]>[B] | [A]=[B] | [A]<[B]

diagramme de prédominance du couple A/B

Diagramme de prédominance

• Calcule du rapport $\frac{[B]}{[A]}$:

$$pH = pK_A + log\frac{[B]}{[A]}$$

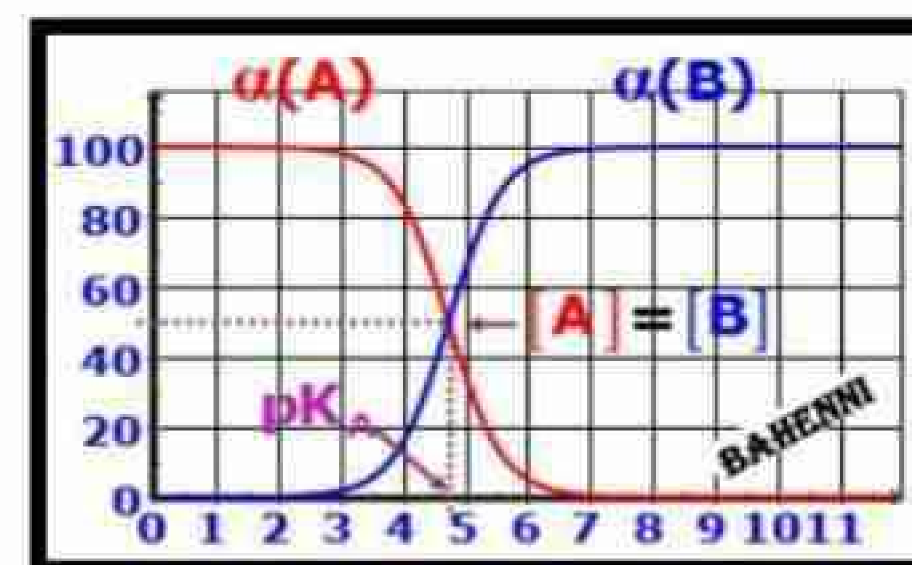
$$\frac{[B]}{[A]} = 10^{pH-pK_A}$$

BAHENNI

• Diagramme de distribution :

pourcentage d'acide A : $\alpha(A) = \frac{[A]}{[B]+[A]}.100$

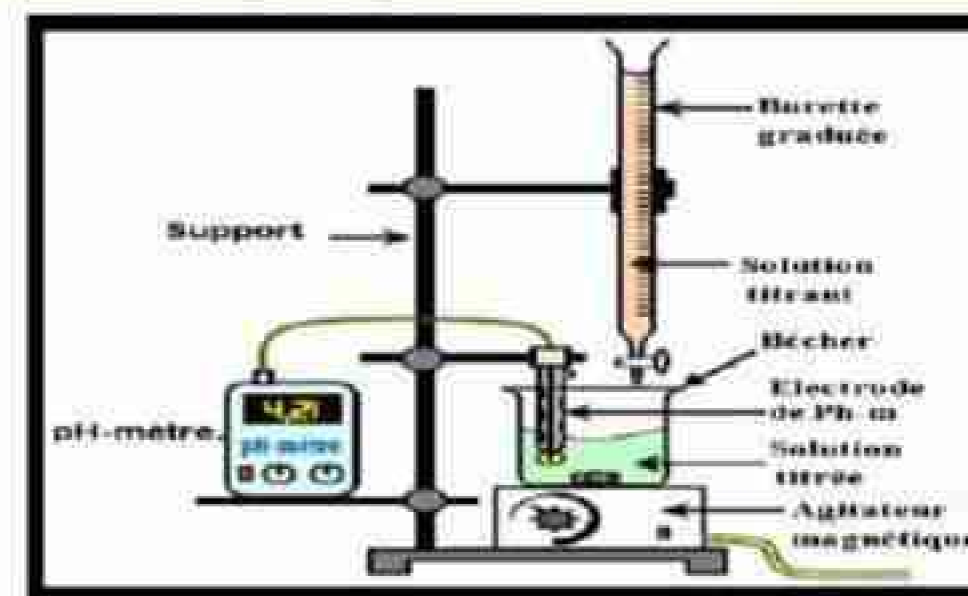
pourcentagedelabase B : $\alpha(B) = \frac{[B]}{[B]+[A]}.100$



3°) Dosage acido-basique :

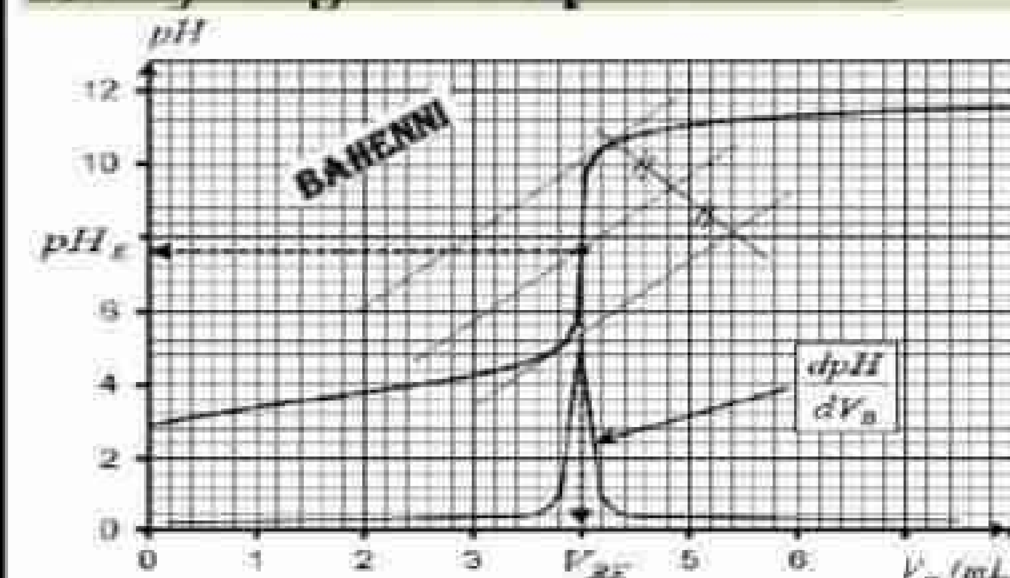
Permet de déterminer une conct inconnue

a) Montage expérimentale :



Propriétés	rapide + Totale + Sélective

b) Repérage de l'équivalence :



Méthode des tangentes	Méthode de la dérivée
$E(V_{BE}=4ml , pH_E=8,2)$	

c) L'indicateur coloré convenable :

est celui dont la zone de virage contient le pH_E

d) Equation du dosage (AH par HO^-):



$$AH + HO^- \rightarrow A^- + H_2O$$

e) Relation d'équivalence :

$$C_AV_A = C_BV_{BE}$$

BAHENNI

f) la masse m :

$m = n(AH).M$	$m = C_A.V_T.M$

g) montrer que le dosage est total :

• par la constante d'équilibre K :

$$K = \frac{[A^-]}{[AH][HO^-]}.\frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_A}{K_e} > 10^4 \Rightarrow$$

le dosage est total

• on Montrons que $\tau = 1$:

AH	$+ HO^-$	$\rightarrow A^-$	$+ H_2O$
C_AV_A	C_BV_B	0	excé
$C_AV_A - x$	$C_BV_B - x$	x	excé
$C_AV_A - x_{éq}$	$C_BV_B - x_{éq}$	$x_{éq}$	excé

pour $V_B < V_{BE} \Rightarrow HO^-$ limitant

$C_BV_B - x_m = 0 \Rightarrow x_m = C_BV_B$

déterminons $x_{éq}$:

BAHENNI

$[HO^-] = \frac{C_BV_B - x_{éq}}{V_T}$ avec $V_T = V_A + V_B$

$x_{éq} = C_BV_B - [HO^-].V_T$ et $[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$

$\Rightarrow x_{éq} = C_BV_B - K_e.10^{pH}.(V_A+V_B)$

$$\tau = \frac{x_{éq}}{x_m} = \frac{C_BV_B - K_e.10^{pH}.(V_A+V_B)}{C_BV_B}$$

$$\tau = 1 - \frac{K_e.10^{pH}.(V_A+V_B)}{C_BV_B} = 0,99 \approx 1$$

Remarque :

$pH = pK_A$ lorsque $V_B = \frac{V_{BE}}{2}$

• Dosage d'une base A^- par H_3O^+ :

$A^- + H_3O^+ \rightarrow AH + H_2O$		
$K = \frac{1}{K_A} > 10^4$	$\tau = 1$	$pH_E < 7$
	$C_BV_B = C_AV_{AE}$	

• Dosage d'une base HO^- par H_3O^+ :

$HO^- + H_3O^+ \rightarrow 2H_2O$		
$K = \frac{1}{K_e} > 10^4$	$\tau = 1$	$pH_E = 7$
	$C_BV_B = C_AV_{AE}$	